



几部欧美物理化学教材比较

苏文焮

(厦门大学化学系 361005)

国外物理化学教材,出版很多,各具特色,但是否都能合乎我们需要?或者完美无缺?似亦未必尽然。为探究其详,兹选近年国内流传较广的几种欧美教科书。计:P. W. Atkins, A. W. Adamson, I. N. Levine 和 W. J. Moore 等著作四部^[1-4]。试加审析比较,以祈从中吸取精华,扬其长而辨其短。

一 体裁结构

70年代前的物化教材,其编写凡例大多依循学科领域,即热力学、电化学、化学动力学、表面与胶体及量化结构等分门备述。至 Atkins“物理化学”(1版,1978)出,乃将全书分为“平衡”、“结构”与“变化”三大部分。这对概括全书基本内容,起了提纲挈领作用。以此组织题材,则原先的电化学及表面化学不复自成体系,其一部分编入“平衡”,另一部分归属“变化”。较之传统章法,令人耳目一新。然此种体裁模式,似非 Atkins 首创。其书之前,早有 Castellan^[5]所著“物理化学”,观其题材组织,与 Atkins 几无二致,唯统领全卷未若后者突出“三大块”鲜明而已。Levine 之作,则将全书分为“平衡过程”、“非平衡过程”与“量化结构”三片处理,其体裁创意实与 Atkins 相近,差别仅在量化结构殿全书于其后。

体裁设计之另一款式当推 Adamson 著作,其书别开生面。每章含三个层次,称之“基本部分”、“评论与注释”和“特设选题”。从作者序言说明看,其第二、三部分实际上相当于加深理解与增进知识面。虽创意新颖,有利于教学分清主次,可惜题材组织未尽妥贴。列入基本部分的,内容深度多有不足,一些必要正宗主题,诸如“Joule Thomson 效应”、“热力学关系式”、“气体的化学吸附”等均被升格为“特设选题”。而部分似属增进知识面的较深层理论,却又收入“评论与注释”,如“液体的结构”(介绍径向分布函数)、“溶液的统计热力学”(Bragg-Williams 近似)等。总之,是书创意,自有可取一面,但在题材层次的安排协调上,却不尽可人意。

二 内容布局

教材的内容布局与其体裁结构密切相关,而题材取舍、范围深广则在很大程度上取决于作者意向。作为教科书,必要的基本理论终须保证,但某些部分或个别章节,其详略繁简常因作者不同而相去甚远。即如上述各书,热力学以 Levine 和 Adamson 两书比例最大,实际页数也最多,各约 31% 左右。量化结构以 Moore 所著内容最丰(~35%),且取材较深。化学动力学篇幅相差不显(10—12%),仍以阐明反应的唯象规律为主,但有关反应速度理论,各书深度、侧重不一。此外,若 Fried 所著^[6],其化学动力学含量竟达 19.6%,凡与该书热力学部分(21.0%)齐观。

倘如将一般物化教程所包容的题材也以“平衡态”、“非平衡态”和“量化结构”三大主题归纳之,则上述四书,其贯穿全帙之布局设想实际上也存在许多差别,而最值推敲之主要问题有三。一) 量化结构,从教学上考虑,宜于编排在全书后半部或可适当推前? 二) 统计力学,其理论方法介于宏微之间,有关内容是倾向于对平衡态乃至非平衡态过程的联系应用,或注重于理论系统的微观依据? 三) 对电化学与表面化学,是保留学科特色,自成体系,或按其具体内容的平衡态和非平衡态性质,分散处理?

1. 在 Levine, Moore 及 Adamson 著作中,都将量化结构编撰在全书后半部,此种安排体现了从宏观向微观深入过渡,普遍认为易使初学者接受。但实际上,对运用分子水平知识阐述各类化学反应的机理历程,特别是催化作用,光化学原理等,恐难深入细致。Levine 书中,特将“反应速率理论”移至量子化学及统计力学诸章之后,而上列三书,亦都把光化学内容结合在分子光谱章内,大抵不外此因。然而,倘将量化结构部分推到全书最前头,即如 J. B. Lando^[7]或 R. M. Rosenberg^[8]等所著,亦未必就是最佳选择。因为这部分知识内容毕竟比较抽象深邃,安排在教学第一阶段似非初学所宜。虽 Lando 和 Rosenberg 两书取材相对简明浅近,但 Rosenberg 并不坚持以该书模式进行教学,序言中述及,“可将量化结构部分移到最后或安排在热力学与化学动力学之间”。由此而言,似以 Atkins 体例布局比较适宜。其前,有热力学宏观理论开导;续后,可藉动力学机理应用发挥,如教材编写出色,或可达到宏观理论和微观理论的更好结合。

2. 物理化学中,涉及统计力学的内容实际上包含分子运动论和统计热力学两个方面。气体分子运动论一般安排在全书开头,意在联系气体性质及状态方程;或拟作为“反应速率理论”预备知识而衔接在化学动力学之前。至于统计热力学,仅在 60 年代后才被重视加强,但有关内容之题材组织,却有不同两种布局处理。

在具备了量子化学及分子光谱的基本知识之后,再介绍统计力学,对运用微观理论阐明粒子集合运动的统计规律性当可深刻自然。但如 Levine 所著,其统计热力学一章编在量化结构之后,于全书已接近尾声,这样,其原理与方法对编写在前的各类平衡过程诚难结合运用。设使 Levine 不将“反应速率理论”一章移在统计力学之后,其活化络合物理论也难详精粹。如依 Atkins 布局(该章仍编归量化结构部分),虽情况稍可改善,但关于热力学定律之统计诠释,仍觉鞭长莫及。另一种布局设想则倾向于将统计热力学衔接在化学热力学之后。但如 Moore 所著,章法又变。该书迺将热力学部分分为两个片段,置“气体分子运动论”和“统计热力学”两章于经典热力学与化学热力学之间。其出发点是:在讲述热力学第一、二定律之后,紧接应用统计力学原理阐明热力学过程微观背景,自有近水楼台之利,延及后续的化学热力学,化学动力学乃至表面化学等各个章节,反复运用,可收循序加深之效。各书之中,唯 Adamson 另出新招,其书除“气体分子运动论”单独成章外,有关统计力学内容竟被彻底分散,四处穿插。如此布局,殊觉内容上支离破碎,不成逻辑。观该书第 3 版序言,似乎作者对这样的题材处理也已不力坚持。

3. 对电化学和表面化学,分歧在于是自成体系或分散处理。如取 Atkins 模式,即将有关内容按“平衡态”或“非平衡态”归类,那末,相应的体裁结构亦当协调匹配。若欲保留传统特色,较之 Adamson 和 Moore 两书,后者布局当较合理,即在系统阐明化学热力学与化学动力学之后,再介绍电化学与表面化学。但 Moore 笔下,与他书处理又有不同,其书以“离子”、“界面”和“电极”连续三章概括上述两方面内容,或许作者考虑到讨论不可逆电极过程,需具备某些界面化学知识,故作如是调整。

附带一提,关于“热化学”,历来教材都将此部分内容作为热力学第一定律之应用大例而紧接在讲述第一定律之后。但 Levine 所著,其题材处理与众不同,该书专设“热力学函数规定值”一章,包括反应焓、Kirchhoff 方程、标准生成自由能及第三定律等内容,编撰在“第一定律”、“第二定律”和“物质平衡”之后。其下是“化学平衡”及“相平衡”等等。此变不落窠臼,出人意表,使“热化学”暂时不“依附”第一定律,就经典热力学理论系统言,更合逻辑。

三 演绎释义

以上各书,堪称巨著,但在立论设证,题材演绎等方面,竟也难免瑕瑜互见,不全至善尽美。今举数例,略作比对,以供教学参考。

1. 关于第一定律及内能、功、热表述

热力学第一定律的核心是能量守恒,对此公理化定律之论证,其逻辑演绎各书互有不同。Adamson 几乎开门见山,以功、热之可相互转换而直接给出 $\Delta U = q - w$ (代数符号从原著,下同),再从能量守恒解说第一定律。其论不精,且对功、热概念缺乏完备表述。如提出:“从功、热之可相互变换性可将能量定义为产生热或作功之本领(ability)”(原书 p. 108)。

Atkins 虽从功、热和能量概念破题,但论证松懈,要点不明。如该章 2.1 节本欲通过阐明 $q + w = \Delta U$ 关系而建立第一定律,忽半途插入以同一始终态过程的 $w_{\text{绝热}} - w_{\text{任意}} = q$ 作为严格的热力学定义,似嫌言之尚早(绝热途径尚未清楚交代),亦觉突兀。该书关于功、热所下的定义是:“若一过程能改变环境中某处重物高度,即称作功”,“能是作功之能力(Capacity)”,“若因温度差别致使体系能量改变,即称该处有热的流动”(p. 39)。

Levine 一书,则在充分论述了功、热的特性之后,再引出内能概念,穿插 Remford、Mayer 及 Joule 等人的贡献再引出第一定律,继而分别阐明内能是体系状态函数和热功当量等等。行文落笔,一气呵成。

Moore 其书,先于前章(1.22-24 节)简要描述机械能和功、热概念,正文(第二章)以近乎故事性体裁从 Thomson(即 Remford)的功、热转换实验起,沿历史发展讲到 Joule 热功当量测定。其间夹叙夹议,于心领意会中悟得能量守恒。然后指出, Helmholtz 将这一结论升华为自然界普遍原理,从而建立第一定律,再进一步论述内能的性质,热的力学定义等。通篇脉络分明,引人入胜。其关于功、热概念,也有较完满之表述。如“功和热被认为是描述能量从这一体系转移到另一体系的统一体”,“若处于热接触的两体系之间存在温度差,能量即以热的方式从一个体系转移到另一体系”,“功是在外力作用下因体系部分位移而使其能量转移到另一体系的方式”(p. 38)。

2. 关于活化能与反应速率理论

反应速率理论是化学动力学不可或缺的组成部分。除阐明温度对速率的影响外,主要有碰撞理论,活化络合物理论,或许还包括分子反应动态学等方面。不同作者,其侧重面往往甚不一致。如上各书,Adamson 着重于对 Arrhenius 方程作全面分析,至于碰撞理论和活化络合物理论,则仅及大要而已。因未明确阐述基元反应,故对几个重要的能量概念,如 Arrhenius 活化能,碰撞理论临界能(阈能)和过渡态活化焓,均缺乏严格的比较区别。

Moore 一书,对反应速率受温度影响,不过轻描淡写,着重于碰撞理论,取材较深。其过渡态理论,内容水准大体完备。此外,还概要介绍分子束反应以及应用顺磁共振(ESR)研究氢-氘反应。然该章亦有赘文,如插入“非平衡态热力学”,“Onsager 方程”及“Monte Carlo 计算”等

一些章节,所涉理论艰深,语焉不详,反成蛇足。

Levine 之作,虽该章(反应速度理论)排序不合常法,但细读其文却盎然生趣。是书于第十二章扼要阐明速率常数与温度关系,详略适中。第二十三章专表理论,对碰撞理论,先列举简单硬球模型的四个基本假设(中译本下册 p. 552),再扼要分析这些假设的合理性与近似性,而后导出速率常数计算公式。此段本无惊人处,但开头即对硬球模型作深刻解剖,颇具点睛之妙。过渡态理论为全章重点,在“势能面”一节中,对势能函数的定性分析,立体势能面图的构造以及理论计算的发展经过,都给予详尽描述。一些重要的概念,如“最小能量途径”,“势垒高度”,“过渡态”等也均有较严格的定义表述。其后再分别讨论分子反应动力学和活化络合物理论。后者内容充实,着力于概念的形象说明。全章结构紧凑,敷陈铺垫,曲折有致。

3. 关于电极电势

电极电势是电化学中一个不容易透彻阐明的概念。比较深入的讨论涉及静电学原理。教科书中,常有误指电极/溶液界面内电位差(Gavanic Potential)即电极电势,或未加认真分析就应用平衡条件由半电池反应建立单电极电势公式,Atkins 一书,即有此弊。而 Adamson 之作,概念亦多含混,如关于绝对的 H^+/H_2 标准电势之论证乏据,即系一例。

Moore、Levine 两家,其题材组织比较全面,先从静电学原理分析界面电位差,再讨论可逆电池(电化学体系),定义电化学势。从而,一方面电池的电动势可归结为构成电池的各个相界面电位差之和,但从热力学平衡条件,又可导出电池反应的 Nernst 方程。相形之下,Moore 之篇幅安排稍觉精炼,但对问题的论述疏证,则不及 Levine 深入浅出。特别是某些重要的概念、定义,后者言简意确,入木三分。即如“标准电极电势”(14.7)一节之处理,作者并不推导所谓的单电极电势公式,而是针对电池的标准电极电势下完整定义(p. 596,上册),并强调指出,金属/溶液的绝对界面电位差不等于人为相对的标准(单)电极电势。

以上所述,不过笔者一孔之见,平心而论,各书均具特色,互有其长。但比较之下,似觉 Levine 之作,对我国现行教学大纲,更有参考价值。

参 考 文 献

- 1 Atkins P W. Physical Chemistry. 3rd. Edit. , Oxford University Press, 1986
- 2 Adamson A W. A Textbook of Physical Chemistry. 3rd. Edit. , Academic Press, 1986
- 3 Levine I N. Physical Chemistry. 2nd. Edit. , McGraw-Hill Inc. , 1983;中译本(上、下册),褚德蜚等译,韩德刚,周公度校,北京大学出版社,1987
- 4 Moore W J. Physical Chemistry. 5th. Edit. , Longman Group Ltd. , 1976
- 5 Castellan G W. Physical Chemistry. Addison-Wesley Publishing Co. Inc. , 1964
- 6 Fried V, Hammett H F, Blukis U. Physical Chemistry. Macmillan Publishing Co. Inc. , 1987
- 7 Maron S H, Lando J B. Fundamentals of Physical Chemistry. Macmillan Publishing Co. Inc. , 1974
- 8 Rosenberg R M. Principles of Physical Chemistry. Oxford University Press, 1977

《常用测量仪器介绍》(一)

数字式 pH 计:测量水溶液中的酸碱性和离子浓度,并具有温度补偿功能。测量精度分别为 0.02 pH/pH 和 0.1% C。测量范围:1~14.00 pH。pH 值测量准确和重复性高是本仪器的特点。它适用于教学、科研、生产中各个部门。北京大学化学系研制,价格优惠。 联系人:徐嘉祥 邮编 100871